# (19)日本国際計 (JP) ··· (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-157654

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>			識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C09K	19/46			9279-4H	C09K	19/46		
	19/02			9279-4H		19/02		
G 0 2 F	1/13	ş	5 O O		G 0 2 F	1/13	500	

		審査齡求	未耐求 耐水填の数 6 OL (全 14 貝)
(21)出願番号	特願平7-324467	(71)出顧人	000002886
			大日本インキ化学工業株式会社
(22)出顧日	平成7年(1995)12月13日		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(72)発明者	竹内 清文
			東京都板橋区高島平1-12-14-103
		(72)発明者	高津 晴義
			東京都東大和市仲原3-6-27
		(72)発明者	石田 徳恵
,			埼玉県上尾市上尾村1089
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

# (54) 【発明の名称】 ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置

(57)【要約】

(修正有)

【解決手段】 3種~40種の化合物からなる液晶組成 物であって、該液晶組成物が一般式1-1及び1-2

$$R^{11}$$
  $COO$   $CN$   $CI-1)$ 
 $R^{12}O$   $COO$   $CN$   $CN$   $CI-2)$ 

(R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>: C 2~5の直鎖状アルキル、Y<sup>11</sup>~ Y16: H又はF、Y11~Y13の1つ以上はF、Y14~Y 16の1つ以上はF)から選ばれる1種以上の化合物から なる液晶成分Aを5~60重量%、Δεが-2~2であ る2種以上の化合物からなる液晶成分Bを30~95重 量%含有、且つTn-1点が60℃以上、T→n点が-10 ℃以下であるネマチック液晶組成物及びこれを用いた液 晶表示装置。

【効果】 少量の添加により他の特性を損なうことな く、低温でも駆動可能で、駆動電圧に対してより速い応 答性を有しより低電圧でも駆動可能で、表示画面のちら

つき、クロストーク現象が改善でき、また複屈折率を大 きくした場合液晶層厚みを低減でき、応答特性の改善、 特に情報量の多いTN-LCD、STN-LCD形液晶表示装置にお いて良好な駆動及び表示特性を得る。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3種~40種の化合物からなる液晶組成物であって、該液晶組成物が、(1)一般式(I-1)及び(I-2)

【化1】

(式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立的に炭素原子数2~5の直鎖状アルキル基を表わし、Y<sup>11</sup>~Y<sup>16</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、Y<sup>11</sup>~Y<sup>13</sup>の少なくとも1つはフッ素原子であり、Y<sup>14</sup>~Y<sup>16</sup>の少なくとも1つはフッ素原子である。)で表わされる化合物からなる第1群から選ばれる1種又は2種以上の化合物からなる液晶成分Aを5~60重量%含有し、-2~2の誘電率異方性(Δε)を有する2種以上の化合物からなる液晶成分Bを10~95重量%含有し、且つ該20組成物のネマチック相一等方性液体相転移温度

(T<sub>N-I</sub>)が60℃以上であり、結晶相又はスメクチック相ーネマチック相転移温度(T→n)が-10℃以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物。

【請求項2】 液晶成分Bとして、(2) 一般式(II-1)~(II-3)

$$R^{21}\left(\left(-Z^{21}\right)_{m}\right) - Z^{22} - R^{24} - (II-1)$$

$$R^{22} - \left(A\right) - Z^{23} + \left(C\right)_{n} - R^{25} - (II-2)$$

$$R^{23} - \left(C\right) - Z^{24} - Z^{25} - R^{25} - (II-3)$$

(式中、R<sup>21</sup>~R<sup>23</sup>はそれぞれ独立的に炭素原子数2~7の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、R<sup>24</sup>~R<sup>26</sup>はそれぞれ独立的に炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、Y<sup>21</sup>は水素原子、フッ素原子又は一CH3を表わし、Y<sup>22</sup>及びY<sup>23</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、Z<sup>21</sup>~Z<sup>24</sup>はそれぞれ独立的に単結合、-COO-、-C2H4-又は-C4H8-を表わし、Z<sup>25</sup>は単結合、-COO-又は-C≡C-を表わし、環Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表わし、m、n及びpはそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わす。)で表わされる化合物からなる第2群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のネマチック液晶組成物。

【請求項3】 液晶成分A及び液晶成分Bの他に、加え いる。一方、OA機器の処理情報の増加に伴い、一画面ることのできる液晶成分Cとして、(3)一般式(III-50 に表示される情報量が増大しており、シェファー(Sche

 $1) \sim (III-4)$ 

2

(式中、 $R^{31} \sim R^{34}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数  $2 \sim 7$ の直鎖状アルキル基、アルケニル基又は $C_sH_{2s+1}$ -O- $C_tH_{2t}$ を表わし、s 及び t はそれぞれ独立的に  $1 \sim 5$  の整数を表わし、 $X^{31} \sim X^{34}$ はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$  又は-CNを表わし、 $Y^{31} \sim Y^{39}$ はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、 $Z^{31}$ 、 $Z^{33} \sim Z^{35}$ はそれぞれ独立的に単結合、-COO、 $-C_2H_4$ -又は $-C_4H_8$ -を表わし、 $Z^{32}$ 、 $Z^{36}$ はそれぞれ独立的に単結合、-COO又は $-C \equiv C$ -を表わし、各化合物におけるシクロへキサン環の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第3群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のネマチック液晶組成物。

【請求項4】 誘電率異方性(△ε)が3~15の範囲 であり、20℃における粘度(η)が8~20c.p. 30 の範囲であることを特徴とする請求項1、2又は3記載 のネマチック液晶組成物。

【請求項5】 誘電率異方性 ( $\Delta \varepsilon$ ) が $15\sim30$ の範囲であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のネマチック液晶組成物。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載のネマチック液晶組成物を用いたツイスティッド・ネマチック又はスーパー・ツイスティッド・ネマチック液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電気光学的表示材料として有用なネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】液晶表示素子の代表的なものにTN-LCD (ツイスティッド・ネマチック液晶表示素子)があり、時計、電卓、電子手帳、ポケットコンピュータ、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータなどに使用されている。一方、〇A機器の処理情報の増加に伴い、一画面に表示される情報量が増大しており、シェファー (Sche

ffer) 等 [SID '85 Digest, 120頁(1985年)]、あるい は衣川等 [SID '86 Digest, 122頁(1986年)] によって、 STN (スーパー・ツイスティッド・ネマチック) -LODが 開発され、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ などの高情報処理用の表示に広く普及しはじめている。

【0003】最近、STN-LCDでの応答特性を改善する目 的でアクティブアドレッシング駆動方式が提案されてい る。(Proc.12th International Display Research Con ference p.503 1992年) この様な液晶材料として、弾性 定数比K33/K11が1.5前後、複屈折率△nが 0.11~0.24の範囲で、誘電率異方性△εの大き さに比較してより小さい粘性が特に要求されている。従 って、現在も新しい液晶化合物あるいは液晶組成物の提 案がなされている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】上述のようなTN-LCDや STN-LCDの電気光学特性を改善する目的で、例えば以下 のような化合物が使用されている。

[0005]

【化4】

【0006】(式中、Rはアルキル基を表わす。) しかしながら、この化合物を用いて液晶材料の誘電率異 方性 $\triangle \varepsilon$ や複屈折率 $\triangle n$ を大きくすることにより電気光 化学的安定性、液晶表示の高速応答性及び駆動温度範囲 等の特性については、依然として問題が残されたままで ある。

【0007】例えば、上記一般式(a)~(c)の化合 物は、誘電率異方性△εの大きさに比較してより大きい 粘性のため液晶表示の応答性を悪化させたり、他の液晶 材料に対し結晶化あるいは析出しやすい傾向が有り、低 温での安定したネマチック相を得にくく、広い温度範囲 で駆動可能な液晶表示をすることが困難であった。

【0008】また、例えば、ワードプロセッサ、パーソ 40 ナルコンピューター等の情報量の多いSTN-LCDは、暗い 画質を補う目的で補助光源が付加されたバックライト方 式の表示装置として用いられている。このため、耐熱性 等の化学的安定性に優れている液晶材料が新たに必要と されている。

【0009】本発明は上記の課題を解決しようとするも のであり、少量の添加によっても、他の特性を損なうこ となく、目的に応じた液晶材料を提供することにある。 より詳しくは、低温でも駆動可能な温度範囲を有し、駆

り低い電圧でも駆動可能なネマチック液晶組成物を提供 することにあり、この液晶組成物を構成材料として用い た、電気光学特性の改善された液晶表示装置を提供する ことにある。

4

#### [0010]

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決 するために、3種~40種の化合物からなる液晶組成物 であって、該液晶組成物が、(1)一般式(I-1)及び (1-2)

[0011]

【化5】

【0012】(式中、R11及びR12はそれぞれ独立的に 炭素原子数2~5の直鎖状アルキル基を表わし、Y11~ 20 Y<sup>16</sup>はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わ し、Y11~Y13の少なくとも1つはフッ素原子であり、 Y<sup>14</sup>~Y<sup>16</sup>の少なくとも1つはフッ素原子である。) で 表わされる化合物からなる第1群から選ばれる1種又は 2種以上の化合物からなる液晶成分Aを5~60重量% 含有し、-2~2の誘電率異方性( $\Delta \varepsilon$ )を有する2種 以上の化合物からなる液晶成分Bを10~95重量%含 有し、且つ該組成物のネマチック相-等方性液体相転移 温度(Tn-1)が60℃以上であり、結晶相又はスメク チック相ーネマチック相転移温度 (T→n)が-10℃ 学特性を改善することができても、液晶材料のより高い 30 以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物を提 供する。

> 【0013】ここで、液晶成分Bとして、(2)一般式  $(II-1) \sim (II-3)$

[0014]

【化6】

$$R^{22}$$
  $\left( \sum_{j=1}^{2^{24}} \sum_{j=1}^{j^{22}} \sum_{j=1}^{2^{25}} \prod_{j=1}^{2^{25}} \prod_{j=1}^{2^{2^{25}}} \prod_{j=1}^{2^{25}} \prod_{j=1}^{2^{25}} \prod_{j=1}^{2^{25}} \prod_{j=$ 

【0015】(式中、R21~R23はそれぞれ独立的に炭 素原子数2~7の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を 表わし、R24~R26はそれぞれ独立的に炭素原子数1~ 7の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又 はアルケニルオキシ基を表わし、Y<sup>21</sup>は水素原子、フッ 素原子又は-CH3を表わし、Y22及びY23はそれぞれ独 動電圧の大きさに対してより速い応答性を有し、またよ 50 立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、 $Z^{21}\sim Z^{24}$ は

それぞれ独立的に単結合、-COO-、-C2H4-又は-C4 H<sub>8</sub>-を表わし、Z<sup>25</sup>は単結合、-COO-Xは-C≡C-を 表わし、環Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環 を表わし、m、n及びpはそれぞれ独立的にO又は1の 整数を表わす。)で表わされる化合物からなる第2群か ら選ばれる化合物を含有することが好ましい。

【0016】更に、液晶成分A及び液晶成分Bの他に、 加えることのできる液晶成分Cとして、(3)一般式  $(III-1) \sim (III-4)$ 

[0017]

【化7】

【0018】(式中、R31~R34はそれぞれ独立的に炭 素原子数2~7の直鎖状アルキル基、アルケニル基又は Cs H2s+1-O-Ct H2tを表わし、s 及び t はそれぞれ独\*

\*立的に1~5の整数を表わし、X31~X34はそれぞれ独 立的にフッ素原子、塩素原子、-OCF3、-OCHF2、 -CF3又は-CNを表わし、Y31~Y39はそれぞれ独立 的に水素原子又はフッ素原子を表わし、Z31、Z33~Z 35はそれぞれ独立的に単結合、-COO-、-C2 H4-又は -C4 H8-を表わし、Z32、Z36はそれぞれ独立的に単結 合、-COO-又は-C≡C-を表わし、各化合物における シクロヘキサン環の水素原子(H)は重水素原子(D) で置換されていても良い。)で表わされる化合物からな 10 る第3群から選ばれる化合物を含有することが好まし 41.

6

【0019】また、本発明は上記のネマチック液晶組成 物を用いたツイスティッド・ネマチックあるいはスーパ 一・ツイスティッド・ネマチック液晶表示装置を提供す る。

【0020】本発明に係わる一般式(I-1)、(I-2)で 表わされる化合物の代表的なものの例(No.1-1~1-3)とその相転移温度を下記第1表に示す。 尚、下記表 中、m.p.は結晶相から液晶相又は等方性液体相に相転 20 移する温度 (℃) を、c.p.は液晶相から等方性液体相 に相転移する温度 (℃) をそれぞれ表わす。また、各化 合物は、蒸留、カラム精製、再結晶等の方法を用いて不 純物を除去し、充分精製したものを使用した。

[0021]

【表1】

No.	構造式	m.p.	с.р.
1-1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	29.5	-8
1-2	C4H <sub>8</sub> O- <b>()</b> -COO- <b>()</b> -CN	71.5	+7.5
1-3	C4H3O-{}FCN	63	-31.5

【0022】本発明の液晶組成物は、(1)一般式(I-1) 及び (I-2) で表わされる化合物からなる第1群から 選ばれる化合物からなる液晶成分Aを必須成分として含 40 た。 有する。この一般式 (I-1) 、 (I-2) で表わされる化合 物は、誘電率異方性Δεが非常に大きいという特徴を有 する。このため本発明の液晶組成物は広い範囲で誘電率 異方性Δεを調整することが可能となり、低電圧で駆動 できるという特徴を有している。誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ が非 常に大きい化合物は、同時に粘度も大きいという欠点を 有している。しかし、本発明の液晶組成物は、第1の化 合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物からなる 液晶成分Aを5~60重量%含有し、-2~2の誘電率 異方性を有する2種以上の化合物からなる液晶成分Bを※50

※10~95重量%含有させることで、誘電率異方性の大 きさに対してより小さい粘度を有することを見いだし

【0023】更に、本発明の液晶成分Aに相当する (1) 一般式 (I-1) 及び (I-2) で表わされる化合物か らなる第1群から選ばれる化合物は、一般式 (I-1)、 (I-2) の化合物と類似構造を有する前記化合物(a) と比較して、特段に高い相溶性を示している。従って、 目的に応じた誘電率異方性を得るために、液晶成分Aを 5~60重量%の範囲で含有させることができるが、8 ~40重量%の範囲が特に好ましい。

【0024】一般式 (I-1) において、R11は炭素原子 数2~4の直鎖状アルキル基が好ましく、一般式 (I-

2) ではR12は炭素原子数2又は4の直鎖状アルキル基 が好ましい。また、Y13及びY16はフッ素原子であるこ とが好ましい。

【0025】本発明のネマチック液晶組成物は、必須成 分である液晶成分Aに加えて、-2~2の誘電率異方性 を有する2種以上の化合物からなる液晶成分Bを含有さ せることが好ましい。本発明で述べる-2~2より大き い誘電率異方性を有する液晶化合物の好ましいものとし ては、以下に示すものである。即ち、液晶化合物の化学 構造は棒状であり、中央部分が1個から4個の六員環を 10 第2表に示す。尚、表中、Cは結晶相、Sはスメクチッ 有したコア構造を有し、中央部分長軸方向の両端に位置 する六員環が、液晶分子長軸方向に相当する位置で置換 された末端基を有し、両端に存在する末端基の両方が非 極性基であること、即ち例えばアルキル基、アルコキシ 基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アルケニル\*

\*オキシ基、アルカノイルオキシ基である化合物である。 液晶成分Bは、2種以上20種以下の範囲で構成するこ とが好ましく、5種以上12種以下の範囲で構成するこ とがより好ましい。

8

【0026】本発明の液晶成分Bとして、(2)一般式 (II-1)~(II-3)で表わされる化合物からなる第2群 から選ばれる化合物を含有することが好ましい。一般式 (II-1) ~ (II-3) で表わされる化合物の代表的なもの の例 (No. 2-1~2-5) とその相転移温度 (℃) を下記 ク相、Nはネマチック相、Iは等方性液体相を意味す

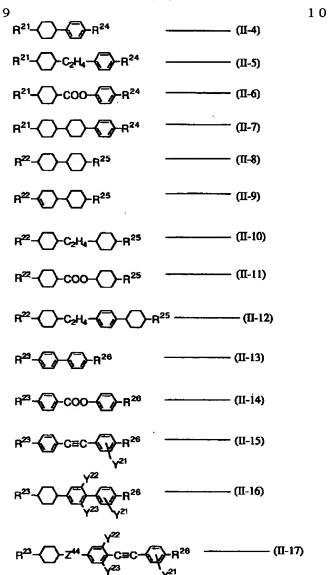
[0027] 【表2】

No.	構造式	C	S	N I
2-1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	41	_	37
2-2	<b>€</b> CH₃	52	104	177
2-3	₽-(-)-(-)-C°+H11	-8	53	65
2-4	C₅H₁₁ - C≡C- C-C₂H₅ CH₃	61	-	66
2-5	С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -{}-{}-{}-{}-{}-{}-{}-С≡С-{}-СН <sub>3</sub>	103	· ·	196

【0028】 一般式 (II-1) ~ (II-3) で表わされる特 に好ましい化合物として、以下に、一般式 (II-4)~ (II-17) を示す。これらの化合物は、必須成分である 液晶成分Aの一般式(I-1)、(I-2)の化合物と良く混※

※合する特徴を有し、低温でのネマチック相を改善させる のに有用である。

[0029] 【化8】



【0030】(式中、R<sup>21</sup>~R<sup>26</sup>、Y<sup>21</sup>~Y<sup>23</sup>は前記に おけると同じ意味を表わす。)

【0031】液晶成分Bとして、(2) 一般式 (II-1) ~(II-3)で表わされる第2群から選ばれる化合物を含 有することで、粘度を低減させることができ、比抵抗や 般式(II-4)~(II-10)、(II-12)、(II-13)、(I I-15)~(II-17)で表わされる化合物が好ましく、R 21~R23が炭素原子数2~5の直鎖状アルキル基又はC  $H_2=C H_2-(C H_2)_u (u=0,2)$ のアルケニル基であ る化合物を少なくとも1種以上含有させることにより好 ましい効果が得られる。更に特に、一般式 (11-7) ~ (II-9)、(II-13) 及びY<sup>21</sup>が水素原子である一般式 (II-15)~(II-17)の化合物は、3~30%と少量の 添加によってこの効果を得ることができる。

【0032】本発明のネマチック液晶組成物は一般式 \*50 示す。これらの化合物は、必須成分の液晶成分Aである

\* (II-4) ~ (II-12) で表わされる化合物群から選ばれ る化合物、及び/又は一般式 (II-13) ~ (II-17) で表 わされる化合物群から選ばれる化合物を含有することに よって液晶組成物の複屈折率 Anを用途に応じて容易に 最適化することができ、一般式 (II-4) ~ (II-12) の 電圧保持率が比較的高いという特徴を有する。特に、一 40 化合物を多用することによって液晶表示装置の色むらの 低減、視角特性の向上、コントラスト比の増加を容易に 達成することができる。また、一般式 (II-13) ~ (II-17) の化合物を多用することで液晶層が1~5µmの薄 い液晶表示素子の作製を可能とすることができる。

> 【0033】更に、液晶成分Cとして、(3)一般式 (III-1) ~ (III-4) で表わされる化合物からなる第3 群から選ばれる化合物を含有することが好ましい。一般 式(III-1)~(III-4)で表わされる特に好ましい化合 物として、以下に示す一般式 (111-5) ~ (111-20) を

一般式 (I-1)、(I-2)の化合物や、これに一般式 (II-1)~(II-3)の化合物を混合した液晶組成物と良く混合する特徴を有し、特に駆動電圧の目的に応じた調製やその温度依存性の改善あるいは応答性の改善に有用である。特に、一般式 (III-5)~(III-11)、一般式 (III\*

\*-13)  $\sim$  (III-18) の化合物はこの効果に優れており、  $3\sim20\%$ と少量の添加でもこの効果を得ることができる。

【0034】 【化9】

$$R^{31}$$
 (III-5)

$$R^{31} - C_2H_4 - X^{31} - X^{31} - (III-6)$$

$$R^{31}$$
— $C_4H_8$ — $X^{31}$  (III-7)

$$R^{33}$$
- $C_4H_8$ - $X^{33}$  (III-10)

$$R^{33}$$
  $C_2H_4$   $C_2H_4$  (III-11)

$$R^{33}$$
  $C_2H_4$   $C_2$   $C_2$   $C_3$   $C_4$   $C_5$   $C_5$   $C_5$   $C_5$   $C_5$   $C_6$   $C_6$   $C_6$   $C_7$   $C_7$ 

[0035]

※ ※ (化10)

$$R^{32} - COO - X^{32} - (III-13)$$

$$R^{32} - COO - X^{32} - (III-14)$$

$$R^{32} - COO - X^{32} - (III-14)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{34} - (III-16)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{34} - (III-17)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{34} - (III-18)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{36} - X^{34} - (III-19)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{36} - X^{34} - (III-19)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{36} - X^{34} - (III-19)$$

$$R^{34} - C_2H_4 - X^{36} - X^{34} - (III-19)$$

【0036】(式中、R<sup>31</sup>~R<sup>34</sup>、X<sup>31</sup>~X<sup>34</sup>、Y<sup>31</sup>~Y<sup>39</sup>は前記におけると同じ意味を表わす。)

【0037】R $^{31}$ ~R $^{34}$ は炭素原子数2~5の直鎖状アルキル基、アルケニル基が特に好ましく、 $C_sH_{2s+1}$ -O  $-C_tH_{2t}$ の場合ではsが1又は2で、tが1~3の化合物が好ましい。 $X^{31}$ ~ $X^{34}$ はフッ素原子、塩素原子、-OCF $_3$ 、-CNが好ましい。一般式(III-1)、(III-2)は混合するのに特に好ましい化合物である。また、 $Z^{33}$ と $Z^{34}$ の少なくとも一方が単結合の一般式(III-3)及び $Z^{35}$ が単結合の一般式(III-4)で表わされる化合物も含有することが特に好ましい。

【0038】本発明の液晶組成物は、駆動電圧の大きさに対してより速い応答性を有することを特徴とするものである。中位の駆動電圧を目的とする場合は、本発明の液晶組成物の誘電率異方性(△ε)が3~15の範囲であり、20℃における粘性(π)が8~20c. p. の範囲であることが好ましい。この場合、後述の実施例で40も明らかなように、液晶成分Bのみの粘性が25c. p. 以下が好ましく、15c. p. 以下がより好ましく、10c. p. 以下が特に好ましい。また、特に低い駆動電圧を目的とする場合は、本発明の液晶組成物の誘電率異方性(△ε)が15~30の範囲にあることが好ましく、18~28の範囲が特に好ましい。

【0039】本発明のネマチック液晶組成物における各 クチック液晶、コレステリック液晶などを含有していて 群の化合物の含有量は、一般式 (I-1)、 (I-2)で表わ もよい。しかしながら、これらの化合物を多量に用いる される化合物群から選ばれる化合物を30重量%以下で ことはネマチック液晶組成物の特性が低減することにな 含有することが好ましく、総量では少なくとも5重量%\*50 るので、添加量は得られるネマチック液晶組成物の要求

\*以上の範囲が好ましく、5~60重量%の範囲が好ましく、8~40重量%の範囲が好ましい。また、一般式(II-1)~(II-3)で表わされる化合物群から選ばれる化合物を0~30重量%の範囲で含有することが好ましく、総量では多くとも95重量%以下の範囲が好ましく、10~70重量%の範囲が好ましい。更に、一般式(III-1)~(III-4)で表わされる化合物群から選ばれる化合物を0~30重量%の範囲で含有することが好ましく、総量では多くとも95重量%以下の範囲が好ましく、5~50重量%の範囲が好ましい。

【0040】本発明のネマチック液晶組成物は、第3群から選ばれる化合物を用いない場合、第1群から選ばれる化合物の含有率を5:95~40:60の範囲にすることが好ましく、第3群から選ばれる化合物を用いる場合は、20:80~80:20の範囲にすることが好ましい。また、第3群から選ばれる化合物を多用する場合、第1群から選ばれる化合物と第2群から選ばれる化合物の総量を10~40重量%の範囲で用いることができる。

【0041】本発明の液晶組成物は、上記一般式(II-1)~(II-3)、(III-1)~(III-4)で表わされる化合物以外にも、液晶組成物の特性を改善するために、液晶化合物として認識される通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有していてもよい。しかしながら、これらの化合物を多量に用いることはネマチック液晶組成物の特性が低減することになるので、添加量は得られるネマチック液晶組成物の要求

特性に応じて制限されるものである。

#### [0042]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は「重量%」を意味する。

【0043】組成物の化学的安定性は、液晶組成物2gをアンプル管に入れ、真空脱気後窒素置換の処理をして封入し、150℃、1時間の加熱促進テストを行い、この液晶組成物の比抵抗を測定した。実施例中、測定した 10特性は以下の通りである。

#### [0044]

T<sub>N-I</sub>: ネマチック相-等方性液体相転移温度(℃) T→n: 固体相又はスメクチック相-ネマチック相転

移温度(℃)

Vth : セル厚6μmのTN-LCDを構成した時のしきい

値電圧(V)

Δε : 誘電率異方性Δn : 複屈折率

n : 20℃での粘度(c.p.)

20

【0045】(実施例1)

[0046]

【化11】

ネマチック液晶組成物 No.3-1

$C_3H_7$ $-C=C-C_2H_5$	9.0重量%	
$C_4H_8$ -C=C- $C_2H_8$	9.0重量%	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -C∋C-C>OCH <sub>3</sub>	8.0重量%	30
$C_5H_{11}$ $C=C-C_2H_5$	8.0重量%	30
$C_3H_7$ - $C$ = $C$ - $C_2H_5$	4.0重量%	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4.0重量%	
<b>F</b> -C-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	10.0重量%	
<b>1</b> C₃H₁	11.0重量%	
<b>ℯ</b> -⟨◯-⟨ᢕ-⟨CH <sub>3</sub>	8.0重量%	40
<b>v_</b> CH₃	9.0重量%	
$C_3H_7 - C_2H_5$	5.0重量%	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> - C COO - C CN	10.0重量%	
C₅H₁, -{\$\frac{F}{C}}COO-{\$\frac{F}{C}}CN	5.0重量%	*

T<sub>N-I</sub> : 83.9 ℃

16

\*【0047】からなるネマチック液晶組成物No.3-1を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

17

 $T \rightarrow_N$ : ~30.0  $\mathcal{C}$ 1.62  $V_{th}$ 7.0 Δε 0.168 Δn

20.3 η

テスト前の比抵抗

: 9.  $0 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ 

ネマチック液晶組成物 No.3-2

: 4.8 $\times$ 10<sup>12</sup>  $\Omega$  · cm 加熱促進テスト後の比抵抗

c. p.

【0048】このネマチック液晶組成物は加熱促進テス ト後の比抵抗が高いことから、熱に安定であることが理 解できる。またこの組成物を構成材料とするツイスティ ッド・ネマチック及びスーパー・ツイスティッド・ネマ チック液晶表示装置を作製したところ、フリッカの発生 しない優れたものであることが確認できた。

【0049】さらにこのネマチック液晶組成物にカイラ ル物質「S-811」(メルク社製)を添加して混合液 晶を調製した。一方、対向する平面透明電極上に「サン エバー610」(日産化学社製)の有機膜をラビングして 配向膜を形成し、ツイスト角220度のSTN-LCD表示用セル を作製した。上記の混合液晶をこのセルに注入して液晶 表示装置を構成し、表示特性を測定した。その結果、し きい値電圧が低く、高時分割特性に優れ、表示画面のち らつきやクロストーク現象が改善され、速い応答性を有 し、視差の小さな視角特性という特段の効果を有するST N-LO表示特性を示す液晶表示装置が得られた。

【0050】なお、カイラル物質はカイラル物質の添加 による混合液晶の固有らせんピッチPと表示用セルのセ ル厚dが、Δn·d=0.85、d/P=0.53とな るように添加した。

【0051】更にまた、セル厚dが3.0µmのTN-LCD を構成してその表示特性を測定したところ、しきい値電 圧が1.43V、応答速度が1.5msecであった。 TN-LCD表示特性を示す液晶表示装置が得られた。

【0052】(実施例2)

[0053]

【化12】

1	•	
10	<b>₽</b>	10.0重量%
	<b>€</b> -()-()-(c₃H <sub>7</sub>	15.0重量%
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\	5.0重量%
	r-C}-CH₃	15.0重量%
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5.0重量%
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C=C=C-FF	6.0重量%
20	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - C≡C - F	6.0重量%
	C₃H₁- <b>⟨</b> }- <b>⟨</b> }	8.0重量%
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7.0重量%
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\-\	5.0重量%
30		10.0重量%
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.0重量%
:	C₅H <sub>11</sub> - C>COO - CN	5.0重量%
	TOOF AT LAKE TAME WELL	411-1241-114

【0054】からなるネマチック液晶組成物No.3-2を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以 下の通りであった。

95.6 Tn-I :  $\mathcal{C}$ T– $\gamma_N$ : -40.0 $\mathcal{C}$ 1.78  $V_{th}$ ٧ Δε 6.9 0.112 Δn 11.8 c. p.

テスト前の比抵抗 :  $4.0 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$ 

加熱促進テスト後の比抵抗 : 1.2×10<sup>13</sup> Ω·cm

【0055】このネマチック液晶組成物は加熱促進テス ト後の比抵抗が高いことから、熱に安定であることが理 解できる。またこの組成物を構成材料とするツイスティ

※チック液晶表示装置を作製したところ、フリッカの発生 しない優れたものであることが確認できた。

【0056】また、ここで作製したTN-LCDを用いて電気 ッド・ネマチック及びスーパー・ツイスティッド・ネマ※50 光学特性の−10℃~60℃での温度依存性を測定した

ところ、1.8mV/℃と優れた表示特性を示す液晶表 示装置が得られた。

【0057】(実施例3)

[0058]

【化13】

ネマチック液晶組成物 No.3-3

	15.0重量%	[]
10	15.0重量%	<b>€</b>
10	5.0重量%	$C_2H_5-C_2H_4-C_2C_9H_7$
	5.0重量%	√ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -()-()-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	5.0重量%	<b>"</b> -{○-{○-{○}-сн₃
	5.0重量%	$\sqrt{\ }$ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - $\sqrt{\ }$ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - $\sqrt{\ }$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	10.0整量%	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -{
20	10.0重量%	$C_5H_{11}$ $-C \equiv C - C_2H_5$
	10.0重量%	√ CO-CON
	10.0重量%	C3H7-(
	5.0重量%	∑ C4H9O- € COO- € CN
30	5.0重量%	C3H, - C00 CN
<i>∞</i>		ding

【0059】からなるネマチック液晶組成物No.3-3を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以 下の通りであった。

71.6 Tn-I  $\mathcal{C}$ 

 $T \rightarrow_{N}$ -20.0 $^{\circ}$  $V_{\mathrm{th}}$ 1.33 v

Δε 10.7

Δn 0.129

14.2 с. р.

【0060】さらにこのネマチック液晶組成物にカイラ ル物質「S-811」(メルク社製)を添加して混合液 晶を調製した。一方、対向する平面透明電極上に「サン\*

> Tn-I 74.1  $\mathcal{C}$ -20.0 $\mathcal{C}$  $V_{th}$ 0.81 Δε 20.7 Δn 0.102

38.6 c.p.

テスト前の比抵抗

:  $7.8 \times 10^{11}$   $\Omega \cdot cm$ 

下の通りであった。

\*エバー610」(日産化学社製)の有機膜をラビングして 配向膜を形成し、ツイスト角220度のSTN-LCD表示用セル を作製した。上記の混合液晶をこのセルに注入して液晶 表示装置を構成し、表示特性を測定した。その結果、し きい値電圧が低く、高時分割特性に優れ、表示画面のち らつきやクロストーク現象が改善され、速い応答性を有 し、視差の小さな視角特性という特段の効果を有するST N-LCD表示特性を示す液晶表示装置が得られた。

20

【0061】なお、カイラル物質はカイラル物質の添加 10 による混合液晶の固有らせんピッチPと表示用セルのセ ル厚dが、 $\Delta n \cdot d = 0.85$ 、d/P = 0.53とな るように添加した。

【0062】(実施例4)

[0063]

【化14】

ネマチック液晶組成物 No.3-4

【0064】からなるネマチック液晶組成物No. 3-

4を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以

【0065】このネマチック液晶組成物は加熱促進テス ト後の比抵抗が高いことから、熱に安定であることが理 解できる。またこの組成物を構成材料とするツイスティ ッド・ネマチック液晶表示装置を作製したところ、フリ ッカの発生しない優れたものであることが確認できた。 【0066】また、ここで作製したTN-LCDを用いて電気 光学特性の-10℃~40℃での温度依存性を測定した ところ、1.3mV/℃と優れた表示特性を示す液晶表 示装置が得られた。

η

テスト前の比抵抗

19.8

加熱促進テスト後の比抵抗 : 6.9×10<sup>11</sup>

【0067】(実施例5) [0068]

【化15】

加熱促進テスト後の比抵抗 : 3.1×10<sup>11</sup> Ω·cm

\*【0069】からなるネマチック液晶組成物No.3-5を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以 下の通りであった。

ネマチック液晶組成物 No.3-5 10.0重量% 10.0重量% 20 10.0重量% 10.0重量% 10.0重量% 10.0重量% 5.0重量% 30 5.0重量% 5.0重量% 5.0重量%  $\overline{II}$ 10.0重量% 5.0重量% 40 5.0重量% Tn-I 83.3 T→<sub>N</sub> -70.0 $\mathcal{C}$  $V_{th}$ 1.43 Δε 10.3 0.096 Δn

:  $2.3 \times 10^{12}$ 

 $\Omega \cdot c\, m$ 

【0070】このネマチック液晶組成物は加熱促進テスト後の比抵抗が高いことから、熱に安定であることが理解できる。またこの組成物を構成材料とするツイスティッド・ネマチック液晶表示装置を作製したところ、フリッカの発生しない優れたものであることが確認できた。【0071】(実施例6及び比較例)本発明に係わる(2)一般式(II-1)~(II-3)で表わされる第2群から選ばれた化合物を等量混合したネマチック液晶組成物【0072】

【化16】

$$C_3H_7 - \bigcirc -COO - \bigcirc -OC_2H_6$$
 $C_3H_7 - \bigcirc -COO - \bigcirc -OC_4H_9$ 
 $C_4H_9 - \bigcirc -COO - \bigcirc -OC_2H_5$ 
 $C_4H_9 - \bigcirc -COO - \bigcirc -OC_2H_5$ 
 $C_6H_{11} - \bigcirc -COO - \bigcirc -OC_2H_5$ 
 $C_5H_{11} - \bigcirc -COO - \bigcirc -OC_2H_5$ 

【0073】を調製した。これは本発明における液晶成分Bに相当する。これに、本発明において必須成分である(1)一般式(I-1)及び(I-2)で表わされる第1群から選ばれる1種あるいは2種以上の化合物からなる液晶成分Aに相当する式(1-4)、(1-5)又は(I-6)の化合物、あるいは比較化合物(d)

[0074]

24

【0075】をそれぞれ混合した液晶組成物を調製し、 しきい値電圧及び粘度を測定した。第1図はこの測定結 果を示したものである。

【0076】この結果から明らかなように、液晶成分Bからなるネマチック液晶組成物及び液晶成分Aに該当する式(1-4)、(1-5)あるいは(1-6)の液晶化合物からなる各々の本発明の液晶組成物は、液晶成分Bからなるネマチック液晶組成物及び比較化合物(d)からなる本発明外の液晶材料と比較して、駆動電圧の大きさに対10してより小さい粘性であることが確認された。

【0077】この効果は、-2~2の誘電率異方性を有する2種以上の化合物からなる液晶成分Bの粘性が小さいほど達成されやすい傾向があり、液晶成分Bのみの粘性が25c.p.以下が好ましく、15c.p.以下がより好ましく、10c.p.以下が特に好ましい。【0078】

【発明の効果】本発明のネマチック液晶組成物は、少量の添加によっても、他の特性を損なうことなく、目的に応じた液晶材料を提供することができる。より詳しく 20 は、低温でも駆動可能な温度範囲を有し、駆動電圧の大きさに対してより速い応答性を有し、またより低い電圧でも駆動可能なネマチック液晶組成物である。従って、本発明の液晶組成物を用いることにより、表示画面のちらつき、クロストーク現象の改善された液晶表示装置を得ることができる。また複屈折率を大きくした場合、液晶層の厚み dを低減でき応答特性を改善でき、特に情報量の多いTN-LCD、STN-LCD形液晶表示装置において良好な駆動特性及び表示特性が得られる。

[0079]

### 30 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6及び比較例における本発明及び本発明 外の液晶組成物に関して、20℃における粘度(n)及 びしきい値電圧(Vth)を示した図表である。

【図1】

